文章编号:1007-9629(2024)07-0596-08

超硫水泥对有害离子的固化以及长期性能

班加星, 陆建鑫*, 潘智生
(香港理工大学 土木与环境工程学系,香港 999077)

摘要: 普通硅酸盐水泥(OPC)是一种广泛使用的胶凝材料,但其生产会伴随大量的碳排放.为了减少碳排放,一种有效的方法就是利用固体废弃物制备新型低碳超硫水泥(SPCS)来代替OPC.废弃阴极射线管(CRT)玻璃作为固废,可用于制备SPCS,但其含有多种危险重金属.因此,本研究将CRT玻璃粉作为胶凝材料,CRT玻璃砂作为骨料,应用到SPCS与OPC中,并对比了2种胶凝体系对重金属的固化效果以及长期性能.结果表明,相比于OPC体系,SPCS体系具有更优异的重金属固化效果,同时也能更显著地抑制碱骨料反应.

关键词: 低碳胶凝材料;固化稳定化;重金属;耐久性;废弃玻璃

中图分类号: TU526 **文献标志码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1007-9629.2024.07.004

Solidification of Harmful Ions and Long-Term Performance of Supersulfated Phosphogypsum Cement Systems

BAN Jiaxing, *LU Jianxin**, *POON Chisun*
(Department of Civil and Environmental Engineering, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Ordinary Portland cement(OPC) is a widely used cementitious material. Its production is accompanied by a large amount of carbon emissions. To reduce carbon emissions, this research prepared a novel low-carbon supersulfated phosphogypsum cement system(SPCS) with solid wastes to replace OPC. Cathode ray tube(CRT) glass is a hazardous waste containing various heavy metals, which can be used to prepare SPCS. In this study, CRT glass powder was used as a cementitious material and CRT glass sand was used as an aggregate in SPCS and OPC. The immobilization effect and durability of the two cementitious systems were compared. The results show that SPCS system has a better heavy metal immobilization effect than OPC system, and can also significantly inhibit alkali silica reaction.

Key words: low carbon cementitious material; solidification and stabilization; heavy metal; durability; waste glass

二氧化碳排放引起的气候变化,引起了全世界的广泛关注.在建筑业中,普通硅酸盐水泥(OPC)的生产是碳排放的最大贡献者[1],生产1 t水泥熟料通常向大气中释放约0.8 t二氧化碳[2].尽管OPC因其出色的抗压强度和耐久性而被大量用于制备水泥混凝土[3],但其生产过程能耗高、污染大,尤其是需要将窑炉加热至极高的烧结温度(~1450 ℃),煅烧和化石燃料燃烧产生的碳排放分别占据了设施总排放的50%和40%[4],同时还伴随着氮氧化物和二氧化硫的排放[5].因此,寻找能够替代OPC的新型低碳胶凝材料显得尤为迫切.超硫水泥(SPCS)便是一种极具潜力的选择.它采用固废原材料如磷石膏和高炉矿渣[6]进行生产,该过程无需高温加热,其碳排放量相较于OPC可减少约90%[7].这使得SPCS成为建筑

收稿日期:2023-08-28;修订日期:2023-12-03
基金项目:国家自然科学基金资助项目(52308275)
第一作者:班加星(1998—),男,河北邢台人,香港理工大学硕士生.E-mail:Jiaxing.ban@outlook.com
通讯作者:陆建鑫(1988—),男,福建南平人,香港理工大学助理教授,博士生导师,博士.E-mail:jxinlu@polyu.edu.hk

行业减少碳排放、实现绿色发展的重要途径之一.由于显示器技术的更替,早期显示器中的阴极射线管(CRT)玻璃被大量遗弃.如果不进行固化处理,其中大量的重金属会以浸出的方式扩散到水体以及土壤中,对环境造成严重污染.鉴于废CRT玻璃还含有丰富的硅酸盐相,使其具有一定的火山灰活性,可以作为补充胶凝材料引入SPCS体系,以减少矿渣的使用.同时,考虑到SPCS体系水化产物中含有钙钒石和水化硅铝酸钙[6-7],这些成分具有固化CRT玻璃中的重金属的潜力.因此,利用CRT玻璃粉制备的低碳体系不仅可以减少OPC和矿渣的使用,降低碳排放,还能有效固化CRT玻璃中的重金属,实现资源循环利用和环境保护的双赢.

综上,本文将CRT玻璃粉添加到SPCS与OPC胶凝体系中,探究这2种胶凝体系对CRT玻璃粉中重金属的固化效果,并揭示其固化机理.

1　试验

1.1　原材料

粒状高炉矿渣(slag,S95)来自于广东韶钢.CRT玻璃(面板部分)来自香港废弃电子设备回收商,其中部分被破碎成与河砂粒度分布相似的细颗粒,标记为CRTGS,作为细骨料使用;部分被研磨成粉末,标记为CRTGP,作为辅助性胶凝材料使用.OPC(CEM1, 52.5)来自于香港青洲英泥.磷石膏(PG)来自贵州省磷酸生产工厂,在与其他胶凝材料混合之前进行了预处理,即:将PG与OPC以8.8:1.0的质量比均匀混合,然后加入自来水并在实验室环境中静置18 h[8-9].河砂(RS)在使用前预先在105 ℃烘箱中干燥24 h.硅酸钠粉末为商业化产品,$n(SiO_2)/n(Na_2O)=2.1$,为满足使用要求,使用分析级纯氢氧化钠粉末将其摩尔比调节至1.0.原材料的粒度分布由激光衍射粒度分析仪测量获得.CRTGS和RS的粒度分布根据BS 882: 1992 *Specification for Aggregate from Natural Sources for Concrete* 测得.上述原材料和骨料的粒度分布如图1所示.通过X射线荧光(XRF)技术测量了PG、slag、OPC、CRT等原材料的化学组成(质量分数,文中涉及的组成、含量、配合比等,除特别说明外,均为质量分数或质量比),结果如表1所示.

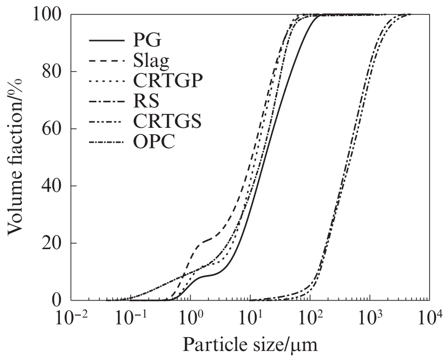


图1　胶凝材料与骨料的粒径分布

Fig. 1　Particle size distributions of cementitious materials and aggregates

表1　Slag、PG、CRT和OPC的化学组成

Table 1　Chemical compositions of slag, PG, CRT glass, and OPC

Unit:%

Material	Al_2O_3	BaO	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	PbO	P_2O_5	Sb_2O_3	SiO_2	SO_3	SrO	ZrO_2
PG	0.38	—	42.00	0.38	0.16	0.21	—	—	1.00	—	3.30	52.00	0.09	—
Slag	13.90	—	44.90	0.33	0.70	4.39	—	—	0.10	—	31.60	2.70	0.09	0.04
OPC	4.10	—	67.00	2.80	0.76	1.30	—	—	—	—	19.00	5.00	—	—
CRT	2.50	9.50	0.85	0.16	8.50	0.40	8.70	1.70	—	0.35	54.00	—	10.00	2.10

1.2　样品制备

将辅助性胶凝材料(slag、CRTGP或经OPC预处理的PG)、骨料(CRTGS与RS的不同比例)、Na_2SiO_3(碱性活化剂,含量为1%)混合来制备砂浆.砂浆的配合比如表2所示,其砂灰比和水胶比分别设置为2.0和0.4.制备样品时,先将辅助性胶凝材料和骨料充分混合5 min,随后将水加入搅拌器中再混合5 min.使用OPC作为胶凝材料制备对照组,标记为OPCG50S50,其砂灰比和水胶比分别设置为2.0和0.5,以获得与SPCS体系相似的抗压强度.净浆的配合比如表3所示,为了优化废CRT玻璃的使用以及模拟重金属固化,使用CRT玻璃粉等质量替代30%的矿渣来制备SPCS净浆,标记为SPCSC30;相应地,使用CRT玻璃粉等质量替代30%的OPC来制备OPC净浆,标记为OPCC30.

1.3　测试方法

1.3.1　抗压强度

SPCS体系砂浆试块(40 mm×40 mm×40 mm)在3、7、28 d养护((20±2) ℃、相对湿度95%)龄期的抗压强度依据BS EN 12390-3:2009 *Testing Handened Concrete. Compressive Strength of Test Specimens*,由Matest 3 000 kN型压力机测得,测试时加载速度设

表2 砂浆的配合比

Table 2 Mix proportions of mortars

Unit:g

Specimen	Water	Slag	PG	OPC	Activator	CRTGS	RS
SPCSG0S100	40.0	80.0	20.0	2.3	1.0	0	200.0
SPCSG25S75	40.0	80.0	20.0	2.3	1.0	50.0	150.0
SPCSG50S50	40.0	80.0	20.0	2.3	1.0	100.0	100.0
SPCSG75S25	40.0	80.0	20.0	2.3	1.0	150.0	50.0
SPCSG100S0	40.0	80.0	20.0	2.3	1.0	200.0	0
OPCG50S50	50.0	0	0	100.0	0	100.0	100.0

表3 净浆的配合比

Table 3 Mix proportion of pastes

Unit:g

Specimen	OPC	Slag	PG	CRTGP	Activator	Water
SPCS		80	20		1	40
SPCSC30		56	20	24	1	40
OPC	100					50
OPCC30	76			24		50

置为0.6 MPa/s,结果取3个平行试块的平均值.

1.3.2 碱骨料反应测试

在模具中标准养护((20±2) ℃、相对湿度95%) 2 d后,将砂浆棒(25 mm×25 mm×285 mm)脱模,随后立即装入密封塑料袋中再养护((20±2) ℃、相对湿度95%)4 d.之后将它们放置在80 ℃的水浴中浸泡1 d,取出后测得砂浆棒的长度作为初始长度.根据ASTM C1260-7: *Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates*(*Mortar-Bar Method*),将砂浆棒在加热的碱性溶液(80 ℃)中浸泡14 d后,记录砂浆棒的长度变化.

1.3.3 干燥收缩测试

砂浆棒(25 mm×25 mm×285 mm)在模具中固化2 d((20±2) ℃、相对湿度95%)后脱模,然后在25 ℃的水浴中浸泡5 d,取出后测得砂浆棒的长度作为初始长度.根据ASTM C490: *Standard Practice for Use of Apparatus for the Determination of Length Change of Hardened Cement Paste, Mortar, and Concrete*,使用比长仪(精度为0.001 mm)测量了砂浆棒从0 d到28 d((20±2) ℃、相对湿度50%)的长度,同时记录砂浆棒在干燥阶段的质量变化.

1.3.4 定量X射线衍射

使用带有Cu Kα辐射源(λ=0.154 nm)的XRD(Rigaku Smart-Lab)进行测试.在45 kV电压和200 mA的电流下操作,扫描范围为5°到70°,扫描速率为5(°)/min.使用ZnO作为XRD的内标物,测试时取待测样品质量10%的ZnO与样品均匀混合,以实现对晶相和非晶相相对含量的标定.通过定量X射线衍射法分析以获得SPCSC30和OPCC30净浆中各个组分的质量分数.

1.3.5 孔结构

使用压汞孔隙率计(MIP, Micromeritics AutoPore V 9600系列)对SPCS和OPC砂浆(在(20±2) ℃、相对湿度95%条件下养护28 d后)的孔隙结构进行测量.待测样品为抗压强度试验后收集的破碎砂浆颗粒,并在乙醇中浸泡7 d来终止水化,随后将样品放入40 ℃的真空烘箱中干燥直至恒重,最后进行MIP测试.

1.3.6 重金属毒性浸出测试

进行重金属毒性浸出测试(TCLP)测试是为了对比分析2种胶凝体系对CRT玻璃粉中重金属的固化效果.在制备TCLP提取液的过程中,首先用去离子水将5.7 mL的冰醋酸稀释至1 000.0 mL,确保溶液的pH值精确控制在(2.88 ± 0.05)的范围内[10-11].接下来,将养护了28 d的净浆样品SPCSC30与OPCC30进行破碎和过筛,筛孔直径设定为2 mm.之后,将筛分后的样品与TCLP提取液按照1 g:20 mL)的固液比混合均匀,放入离心管中,并以30 r/min的转速旋转18 h以完成浸出过程.浸出结束后,将上清液通过0.45 μm的滤膜进行过滤,再使用浓硝酸进行消解.随后,利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对渗滤液中的重金属元素进行测定.在测定过程中,我们针对钡、铅和锶分别选择了455.404、220.353、460.733 nm的波长进行浓度分析.为确保数据的准确性,每个样品均运行3次,并取平均值作为最终的浓度值.

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

为了明析CRT玻璃粉部分替代胶凝材料对SPCS和OPC净浆水化的影响,通过XRD测试了CRT玻璃粉30%替代率下,SPCSC30和OPCC30

硬化浆体的物相组成,其XRD测试结果见图2,物相定量结果见表4.由图2可知,新型低碳胶凝体系SPCSC30的主要晶体相为钙矾石[12-13],而OPCC30净浆中的反应产物主要是氢氧化钙和少量的钙矾石.由表4的定量结果可知,在SPCSC30中钙矾石含量约为8.50%,而在OPCC30中仅为0.03%;SPCSC30中未反应的石膏的相对含量占到了8.20%,而在OPCC30中仅为0.90%,;OPCC30中的主要水化产物为氢氧化钙,其质量占到了整个体系的8.10%.

表4　SPCSC30与OPCC30物相定量结果

Table 4　Phase quantitative results of SPCSC30 and OPCC30

Unit:%

Specimen	Calcite	Ettringite	Gypsum	Portlandite	Quartz	Zincite	Amorphous phase
SPCSC30		8.50	8.20			10.00	73.30
OPCC30	13.00	0.03	0.90	8.10	2.10	10.00	65.87

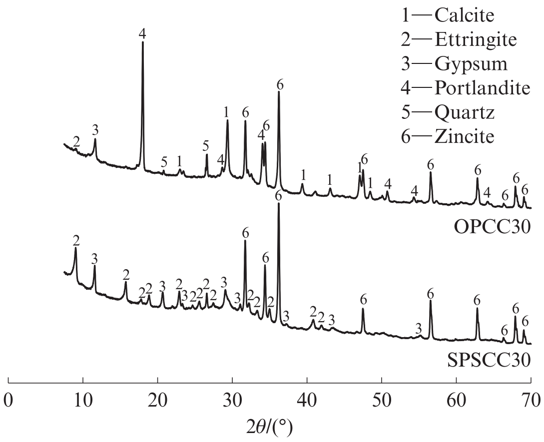


图2　SPCSC30与OPCC30的XRD图谱

Fig. 2　XRD patterns of SPCSC30 and OPCC30

SPCSG50S50和OPCG50S50砂浆在养护28 d后的孔经分布曲线如图3所示.由图3可以看出,孔径范围在3 nm至370 μm之间时,SPCSG50S50和OPCG50S50单位孔体积分别为0.096 88 mL/g和0.087 34 mL/g.尽管在SPCS体系中使用较低的水胶比(0.4),孔体积却依然大于OPC体系.这与原材料的水化程度有关,如图2所示,在OPC体系中,铝酸三钙、硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸二钙等熟料的XRD峰在水化28 d后几乎全部消失,然而在SPCS体系中,还有大量的石膏(8.2%)未反应.另据报道[12],在OPC的^{29}Si NMR测试中,发现代表了未反应熟料Q_0峰,其占比约为30%,而在超硫酸盐水泥中,约60%~70%的矿渣未参与反应.因此,与SPCS相比,OPC体系28 d的反应程度更高,因而产生更多的反应产物,从而产生比SPCS更小的孔体积.从微分孔体积曲线(见图3)中可以看出,OPCG50S50和SPCSG50S50样品的孔径分布峰逐步移动到更小的孔径[14].根据不同孔径分类,孔体积及其详细分布如表5所示.

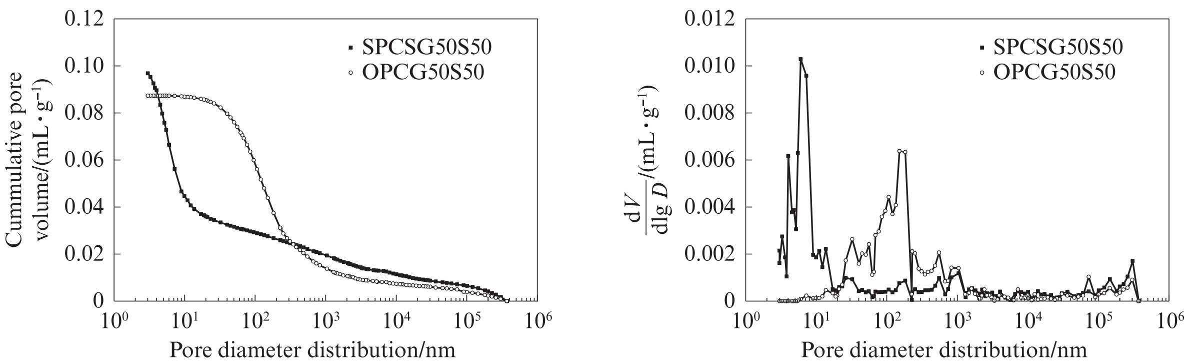


图3　SPCSG50S50与OPCG50S50的孔径分布曲线

Fig. 3　Pore diameter distribution curves of SPCSG50S50 and OPCG50S50

表5　SPCSG50S50与OPCG50S50的孔体积

Table 5　Pore volume of SPCSG50S50 and OPCG50S50

Unit:mL/g

Specimen	$d<4.5$ nm	4.5 nm$\leqslant d<$50.0 nm	50.0 nm$\leqslant d<$100.0 nm	$d>$100.0 nm
SPCSG50S50	0.013 42(13.9%)	0.051 88(53.5%)	0.002 74(2.8%)	0.028 84(29.8%)
OPCG50S50	0(0%)	0.011 32(13.0%)	0.019 93(22.8%)	0.056 09(64.2%)

根据研究[15],可侵入孔分为4类,分别为微孔(孔径 $d<4.5$ nm)、介孔(4.5 nm$\leqslant d<50.0$ nm)、中毛细孔(50.0$\leqslant d<100.0$ nm)和大毛细孔($d>100.0$ nm).由表5可以看出,SPCSG50S50小于4.5 nm的微孔比例约为13.9%,而OPCG50S50中没有微孔;SPCSG50S50的介孔体积最大,约为0.051 88 mL/g,而OPCG50S50仅为0.011 32 mL/g;OPCG50S50中的毛细孔体积(0.076 02 mL/g)占到了孔体积的绝大部分,达到了87%,而OPCG50S50仅为32.6%;SPCSG50S50中孔径大于100.0 nm的孔体积为29.8%,而在OPCG50S50中高达64%.SPCSG50S50和OPCG50S50孔隙结构的不同主要归因于各自水化产物的不同.在SPCSG50S50中,矿渣中的Al含量(Al_2O_3为14.90%)高于OPCG50S50中的铝含量(Al_2O_3为4.03%),这诱发SPCS体系中形成更多含Al的凝胶相,如类水滑石相、水化硅铝酸钙凝胶和Ca-Al层状双氢氧化物相[16].因此,相比OPC浆体,SPCS体系具有更致密的微观结构,有利于基体的耐久性能.

2.2 抗压强度

为了探究CRT玻璃骨料(CRTGS)对OPC和SPCS砂浆抗压强度的影响,通过调整CRTGS对河砂的取代率,测试了不同取代率下OPC与SPCS砂浆的抗压强度,结果见图4.由图4可见,在SPCS砂浆中,使用CRTGS作为细骨料代替河砂后,SPCS砂浆的抗压强度没有随着CRTGS替代量增加而明显下降;相反,当CRTGS的替代量达到75%和100%时,砂浆的28天抗压强度还略有上升.这是由于CRTGS的表面具有火山灰活性,使得抗压强度提高[17-18].有研究[19-22]表明,在含有碎玻璃的OPC砂浆中,由于碎玻璃的表面光滑,使得浆体与骨料之间界面过渡区的强度偏弱,再加上玻璃骨料脆性较大,使用玻璃骨料的砂浆的抗压强度几乎是河砂砂浆的一半.但相比于OPC砂浆,SPCS砂浆因其含有的高活性碱能够激发玻璃骨料的火山灰活性,在界面处生成了具有胶凝特性的水化硅酸钠凝胶,从而增强浆体与玻璃骨料的连接,起到强化界面的作用,这种强化作用能有效弥补玻璃骨料表面光滑和脆性大所带来的负面作用,从而使得掺有CRTGS的SPCS砂浆强度仍略有提高.

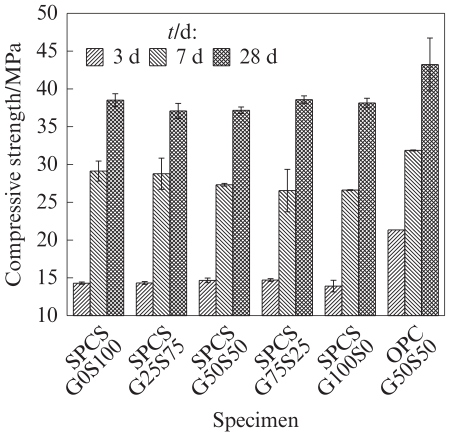
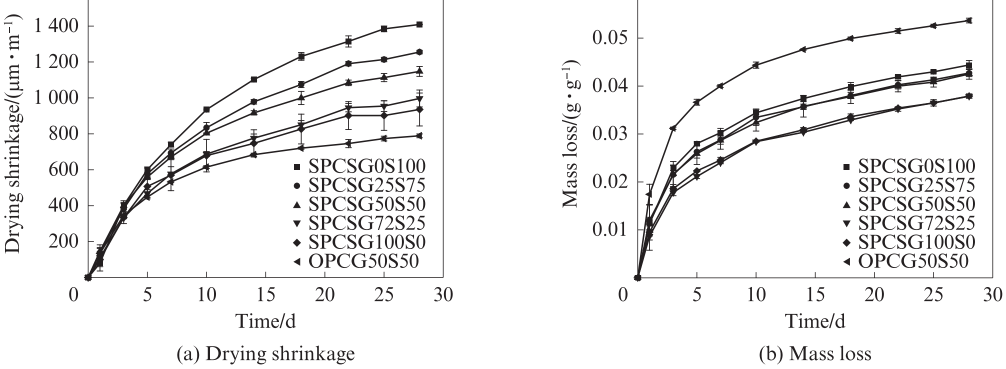


图4 SPCS与OPC体系使用CRT骨料后的抗压强度

Fig. 4 Compressive strength of SPCS and OPC systems after using CRT aggregate

2.3 耐久性

为了研究CRTGS对OPC和SPCS体系干燥收缩的影响,通过在这2种体系中加入不同质量的CRTGS,测试2种砂浆的干燥收缩与水分损失,结果见图5.由图5(a)可知,所有试样的干燥收缩都随着龄期和河砂含量的增加而显著增大,但在相同龄期时,SPCS体系的干燥收缩却随着CRT玻璃骨料含量的增加而减小.其中SPCSG0S00试件28 d的干燥收缩值为1409 μm/m,在CRT玻璃骨料完全替代河砂时,其中干燥收缩下降了33.6%.这可能是由于玻璃骨料的活性表面和浆体之间发生了火山灰反应,形成比较致密水化硅酸钠凝胶,填充了界面过渡区



(a) Drying shrinkage (b) Mass loss

图5 SPCS与OPC体系的干燥收缩与水分损失

Fig. 5 Drying shrinkage and mass loss of SPCS and OPC

的孔隙并强化界面过渡区,因而减小了界面的吸水率,从而减少整个体系的干燥收缩[23-25].再者,玻璃的低吸水性也可以导致更低的干燥收缩率[26].由图5(b)可知,SPCS体系水分损失的规律和其干燥收缩的规律一致,说明其干燥收缩的驱动力来自于硬化浆体孔隙中水分子排斥应力消失而产生的拉应力[27].水分损失越多,其迁移所带来的拉应力的也就越大,基体发生收缩也更大,最终导致砂浆的干燥收缩更大.总体来说,在超硫水泥中加入玻璃骨料可以减少水分损失,从而降低浆体干燥收缩.

此外,28 d时SPCSG50S50的干燥收缩比OPCG50S50高约0.6倍.不同于骨料对样品干燥收缩的影响,这2个样品的收缩差异主要来自于胶凝体系的不同,即不同净浆的孔隙结构是造成干缩差异的主要原因.研究[28]表明,介孔的体积是干燥收缩的重要因素,胶凝材料中拉应力的产生与介孔的体积有关.表5呈现出的SPCSG50S50和OPCG50S50的介孔(4.5～50.0 nm)体积,分别为0.051 88 mL/g和0.011 32 mL/g,前者是后者的4.6倍;同时,对于孔径小于50 nm的介孔,其在SPCSG50S50总孔体积中的占比约为67.4%,远高于在OPCG50S50中的13%.显然,更细的介孔会导致更高的拉伸应力,从而导致超硫水泥砂浆有更高的干燥收缩.

图6展示了含有不同百分比CRT玻璃骨料的砂浆,在碱骨料反应(ASR)后的膨胀率测试结果.由图6可知,含有50%河砂和50%玻璃骨料的OPC组在ASR试验期间膨胀迅速,浸泡14 d后膨胀率超过0.3%.但与OPC组相比,即使使用100%的玻璃骨料,SPCS砂浆也几乎没有膨胀.SPCS系列的膨胀率相近,随着玻璃骨料用量的增加,膨胀率无明显差异,均低于ASTM阈值(0.1%).SPCS体系这种极地低碱骨料活性可能主要归因于SPCS中存在的大量水化硅铝酸钙凝胶,因其含有大量的Al,使得SPCS水化产物带大量负电荷[29],这些负电荷可以吸附碱金属离子(即Na^+),从而限制Na^+的迁移.再者,水化硅铝酸钙还为Na^+提供了足够的氧位点,Na^+可以通过形成稳定的Na-O_S键而被吸附,从而降低孔隙溶液中游离Na^+的浓度[30].另外,SPCS中未反应矿渣可以连续水化,也能不断消耗孔溶液中的OH^-,进一步减少SiO_2从玻璃骨料中溶解,从而减轻ASR膨胀.此外,由于SPCS体系中存在较多未反应的石膏,其溶解需要离子电荷平衡,因此石膏溶解产生的高浓度的SO_4^{2-}又可以抑制OH^-在孔隙溶液中扩散,进一步降低了ASR膨胀的可能性.

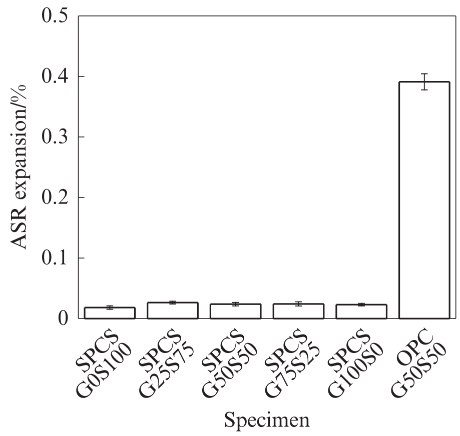


图6　SPCS与OPC砂浆的碱骨料膨胀
Fig. 6　ASR expansion of SPCS and OPC mortars

2.4　重金属固化效果

CRT玻璃粉(CRTGP)中的主要有毒金属包括Ba、Pb和Sr,它们可以通过渗滤液对环境造成危害.为了对比探究OPC和SPCS胶凝体系对CRT玻璃粉中重金属的固化效果,通过模拟真实环境,对SPCSC30、OPCC30和CRTGP样品进行TCLP测试,结果见图7.由图7可见,在CRTGP中,Ba、Pb和Sr的浸出量分别为134.2、65.45、128.25 mg/L.其中,Ba和Pb的浸出量均超出了各自的TCLP限值(Ba为100 mg/L,Pb为5 mg/L).因此,不允许直接填埋CRTGP.同时发现,SPCSC30和OPCC30样品均表现出良好的固化效果,浸出液中重金属浓度均较低,但存在明显的差异性:就Ba金属而言,SPCSC30浸出量为0.1 mg/L,而OPCC30的浸出浓度约为7.1 mg/L,可见,SPCS胶凝体系的固化性能比OPC体系好70倍;就Sr金属而言,SPCSC30的浸出浓度为8.3 mg/L,仅是OPCC30的25%;就Pa而言,SPCSC30和OPCC30的浸出浓度均小于0.4 mg/L,说明SPCS和OPC胶凝体系对Pb均有极好的固化效果.SPCS和OPC胶凝体系在重金属固化方面的差异,应该与其自身的水化产物组成有关.一般而言,SPCS体系的主要水化产物是C-A-S-H,而OPC体系的主要水化产物是C-S-H凝胶,该凝胶因Al含量较少表现为其表面负电荷较少,因此可能导致其对有害金属的吸附力变弱;相比于OPC体系,SPCS体系含有更多的钙矾石,其可以为有害金属提供更多的阳离子交换位点,即有害金属可以通过占据钙矾石中的Al位点来进行固化[12-13],因此,SPCS体系表现出更好的重金属固化效果.此外,SPCS体系孔隙溶液中由于存在未反应石膏而比OPC体系拥有更多的SO_4^{2-},且$BaSO_4$、$PbSO_4$、$PbSO_4$的溶解度积常数又较低,所以可以促进SO_4^{2-}与有毒金属离子结

合从而形成硫酸盐沉淀.而在OPC体系中,充足的OH^-可以加速不溶性氢氧化物沉淀的形成.与SPCS体系中不溶性硫酸盐沉淀($SrSO_4$和$BaSO_4$)相比,OPC体系中的氢氧化物沉淀$Sr(OH)_2$和$Ba(OH)_2$具有更高的溶度积常数,导致其固定化效果较差.不同的是,$Pb(OH)_2$的溶度积常数(1.4×10^{-20})远低于$PbSO_4$(1.06×10^{-8}),这使得含有较多OH^-离子的OPC体系对Pb的固化效果更好.

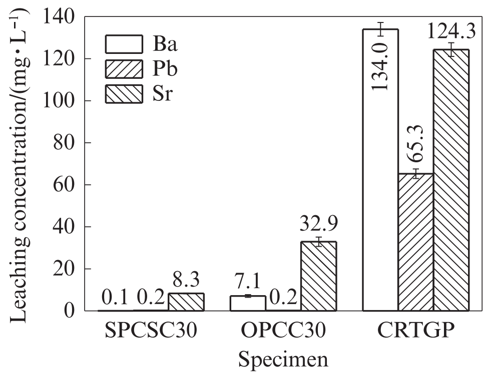


图7 SPCS与OPC体系的TCLP浸出结果
Fig. 7 TCLP results of SPCS and OPC

总体而言,SPCS体系表现出优异的重金属固化效果,尤其是对于CRTGP中的Ba和Sr.可见,该新型低碳胶凝材料在实现多种固废循环再生的同时[31],还能减轻危险废弃物对环境的危害.

3 结论

(1)与普通硅酸盐水泥(OPC)体系相比,超硫水泥(SPCS)体系富含硫酸盐矿物相(如钙矾石),且具有更大比例的微孔和介孔,及更小比例的毛细孔.

(2)由于火山灰反应产物和重金属沉淀在骨料周围的填充效应,SPCS砂浆内的界面过渡区性能得以提升,使得阴极射线管(CRT)玻璃骨料替代河砂后28 d的抗压强度略有增加.

(3)使用CRT玻璃骨料完全代替河砂,SPCS浆体的干燥收缩降低了近34%.但与OPC砂浆相比,SPCS砂浆由于介孔体积较大,仍具有较大的干燥收缩.

(4)完全使用CRT玻璃骨料替代河砂,SPCS砂浆在碱性环境中的ASR膨胀可以忽略不计.

(5)相比于OPC体系,SPCS体系含有大量的钙矾石,可以为有害金属提供更多的阳离子交换位点;同时SPCS体系还存在较多未反应的石膏,可将有毒金属离子转化为硫酸盐沉淀,使得低碳SPCS具有更加优异的重金属固化能力.

参考文献:

[1] 刘猛,李百战,姚润明.水泥生产能源消耗内含碳排放量分析[J].重庆大学学报,2011, 34(3):116-120, 131.
LIU Meng, LI Baizhan, YAO Runming. Embodied carbon emission from energy consumption in the production of selected cement products[J]. Journal of Chongqing University, 2011, 34(3):116-120, 131.(in Chinese)

[2] TURNER L K, COLLINS F G. Carbon dioxide equivalent (CO_2-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete[J]. Construction and Building Materials, 2013, 43:125-130.

[3] HOSSAIN M U, WANG L, CHEN L, et al. Evaluating the environmental impacts of stabilization and solidification technologies for managing hazardous wastes through life cycle assessment: A case study of Hong Kong[J]. Environmental International, 2020, 145:106139.

[4] ZHANG J J, YE C B, TAN H B, et al. Potential application of Portland cement-sulfoaluminate cement system in precast concrete cured under ambient temperature[J]. Construction and Building Materials, 2020, 251:118869.

[5] 侯贵华,卢豹,郜效娇,等.新型低钙水泥的制备及其碳化硬化过程[J].硅酸盐学报,2016, 44(2):286-291.
HOU Guihua, LU Bao, GAO Xiaojiao, et al. Preparation and carbonation-hardening process of low-calcium cement composition[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(2):286-291.(in Chinese)

[6] 陆建鑫,水中和,田素芳,等.超硫酸盐水泥与波特兰水泥混凝土显微结构与性能的比较研究[J].武汉理工大学学报,2013, 35(5):1-7.
LU Jianxin, SHUI Zhonghe, TIAN Sufang, et al. Investigation of the microstructure and property for supersulphated cement concrete and the Portland cement concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2013, 35(5):1-7.(in Chinese)

[7] JUENGER M C G, WINNEFELD F, PROVIS J L, et al. Advances in alternative cementitious binders[J]. Cement and Concrete Research, 2011, 41(12), 1232-1243.

[8] DING S, SHUI Z H, CHEN W, et al. Properties of supersulphated phosphogysumslag cement (SSC) concrete[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2014, 29(1):109-113.

[9] 黄有强,水中和,丁沙,等.掺合料对过硫磷石膏矿渣水泥早期性能的影响[J].武汉理工大学学报,2014, 36(1):12-16.
HUANG Youqiang, SHUI Zhonghe, DING Sha, et al. Influence of admixtures on PPSC early performance[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014, 36(1):12-16.(in Chinese)

[10] ZHENG D D, JI T, WANG G J. Effect of CaO on the autogenous shrinkage of alkali-activated slag mortar[J]. Advances In Materials Science and Engineering, 2021, 2021:9918834.

[11] YANG N, GE Z M, LI A H, et al. Analysis of the heavy metals (As, Pb, Cu, Zn) by leaching and sequential extraction procedure from a municipal solid waste incinerator fly ash co-processing cement kiln plant[J]. Environmental Monitoring and Assessment,

2022, 194 (5):1-10.

[12] ZHANG J J, TAN H B, HE X Y, et al. Compressive strength and hydration process of ground granulated blast furnace slag-waste gypsum system managed by wet grinding [J]. Construction and Building Materials, 2019, 228:116777.

[13] 徐方,李恒,孙涛,等.过硫磷石膏矿渣水泥路面基层材料微观结构及力学性能[J].建筑材料学报,2022,25(3):228-234, 277.
XU Fang, LI Heng, SUN Tao, et al. Microstructure and mechanical properties of excess-sulfate phosphogypsum slag cementitious road base material[J]. Journal of Building Materials, 2022, 25 (3):228-234, 277.(in Chinese)

[14] HUANG Y Q, LU J X, CHEN F X, et al. The chloride permeability of persulphated phosphogypsum-slag cement concrete [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition, 2016, 31(5):1031-1037.

[15] HUANG L M, TANG L P, LOFGREN I, et al. Moisture and ion transport properties in blended pastes and their relation to the refined pore structure[J]. Cement and Concrete Research, 2022, 161:106949.

[16] LI B, LI Q, CHEN W. Spatial zonation of a hydrotalcite-like phase in the inner product of slag:New insights into the hydration mechanism[J]. Cement and Concrete Research, 2021, 145: 106460.

[17] LU J X, SHEN P L, ZHENG H B, et al. Synergetic recycling of waste glass and recycled aggregates in cement mortars: Physical, durability and microstructure performance[J]. Cement and Concrete Composites, 2020, 113:103632.

[18] TAN K H, DU H J. Use of waste glass as sand in mortar:Part I-Fresh, mechanical and durability properties[J]. Cement and Concrete Composites, 2013, 35 (1):109-117.

[19] 刘云鹏,申培亮,何永佳,等.特种骨料混凝土的研究进展[J].硅酸盐通报,2021,40 (9):2831-2855.
LIU Yunpeng, SHEN Peiliang, HE Yongjia, et al. Research progress of special aggregate concrete[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40 (9):2831-2855.(in Chinese)

[20] BENTUR A. Microstructure, interfacial effects and micromechanics of cementitious composites [J]. Advances in Cementitious Materials, 1990, 16:523-550.

[21] LIU Y W, SHI C J, ZHANG Z H, et al. An overview on the reuse of waste glasses in alkali-activated materials[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2019, 144:297-309.

[22] QIAN G, SUN D D, TAY J H. Characterization of mercury-and zinc-doped alkali-activated slag matrix: Part I. Mercury [J]. Cement and Concrete Research, 2003, 33 (8):1251-1256.

[23] CHEN C H, HUANG R, WU J K, et al. Waste E-glass particles used in cementitious mixtures[J]. Cement and Concrete Research, 2006, 36 (3):449-456.

[24] ZHANG L J, MO K H, YAP S P, et al. Mechanical strength, water resistance and drying shrinkage of lightweight hemihydrate phosphogypsum-cement composite with ground granulated blast furnace slag and recycled waste glass [J]. Construction and Building Materials, 2022, 345:128232.

[25] KHAN M N N, SARKER P K. Effect of waste glass fine aggregate on the strength, durability and high temperature resistance of alkali-activated fly ash and GGBFS blended mortar [J]. Construction and Building Materials, 2020, 263: 120177.

[26] CHOI S Y, KIM I S, YANG E I. Comparison of drying shrinkage of concrete specimens recycled heavyweight waste glass and steel slag as aggregate[J]. Materials, 2020, 13 (22):5084.

[27] 崔潮,孙小惠,王岚,等.活性MgO对碱-矿渣-偏高岭土基地聚物干缩特性的影响[J].建筑材料学报,2023,26(6):579-586.
CUI Chao, SUN Xiaohui, WANG Lan, et al. Influence of activated MgO on drying shrinkage of alkali-slag-metakaolin based geopolymer[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26 (6): 579-586.(in Chinese)

[28] COLLINS F, SANJAYAN J G. Effect of pore size distribution on drying shrinkage of alkali-activated slag concrete[J]. Cement and Concrete Research, 2000, 30 (9):1401-1406.

[29] PARDAL X L, POCHARD I, NONAT A. Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (CSH) prepared under equilibrium conditions[J]. Cement and Concrete Research, 2009, 39 (8):637-643.

[30] HOU D S, LI T, WANG P. Molecular dynamics study on the structure and dynamics of NaCl solution transport in the nanometer channel of CASH gel[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (7):9498-9509.

[31] 蒋正武,高文斌,杨巧,等.低碳混凝土的技术理念与途径思考[J].建筑材料学报,2023,26(11):1143-1150.
JIANG Zhengwu, GAO Wenbin, YANG Qiao, et al. Technical principles and approaches for low carbon concrete[J]. Journal of Building Materials, 2023, 26(11):1143-1150.(in Chinese)